

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-523526

(P2002-523526A)

(43) 公表日 平成14年7月30日 (2002.7.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル (参考)

C 0 8 L 101/14

C 0 8 L 101/14

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

C 0 8 L 31/04

C 0 8 L 31/04

Z

33/02

33/02

33/20

33/20

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-565938(P2000-565938)

(86) (22) 出願日 平成11年8月18日(1999.8.18)

(85) 翻訳文提出日 平成13年2月19日(2001.2.19)

(86) 国際出願番号 P C T / I B 9 9 / 0 1 5 8 7

(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 1 0 6 1 9

(87) 国際公開日 平成12年3月2日(2000.3.2)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 1 3 5 , 8 4 4

(32) 優先日 平成10年8月18日(1998.8.18)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 シュトックハウゼン ゲゼルシャフト ミ
ット ベシュレンクテル ハフツング ウ
ント コンパニー コマンディートゲゼル
シャフト

ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ベツ
ケルフアード 25

(72) 発明者 ファン サン

アメリカ合衆国 イリノイ リッスル テ
ィールウッド ドライブ 6558

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 凝結防止特性を有する高吸水性ポリマー

(57) 【要約】

高吸水性ポリマー粒子約60質量%未満が米国標準50
メッシュふるいを通過することを特徴とする、高吸水性
ポリマーの粒子材料組成物。組成物は凝結防止特性およ
びさらにはダスト減少特性を有する。組成物は、高吸
水性ポリマーを無機粉末、例えば粘土と混合させること
によって製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高吸水性ポリマー粒子と混合された無機粉末を含有する粒子材料組成物において、前記ポリマー粒子が、ポリマー粒子約60質量%未満が目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する程度の大きさであることを特徴とする、粒子材料組成物。

【請求項2】 ポリマー粒子約50質量%未満が目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 ポリマー粒子約40質量%未満が目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 無機粉末が粘土から成る群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 粘土がカオリン粘土である、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 無機粉末が、平均粒度約5 μ m未満の無機粉末の粒子を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 無機粉末の粒子が平均粒度約3 μ m未満である、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 無機粉末の粒子が平均粒度約0.8 μ m未満である、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 無機粉末が、約0.2～約10質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 無機粉末が、約0.5～約7質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 無機粉末が、約0.9～約5.5質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項10に記載の組成物。

【請求項12】 ポリマーが、加水分解デンプン-アクリロニトリル グラフト共重合体、デンプン-アクリル酸 グラフト共重合体、鹼化酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、加水分解アクリロニトリル共重合体、加水分解アクリルアミド共重合体、アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸ターポリマー、アクリル酸ポリマー、メタクリル酸ポリマー、前記の任意の網状架橋生成物、

およびこれらの組み合わせ物から成る群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】 ポリマー粒子の少なくとも一部分が表面架橋されている、請求項1に記載の組成物。

【請求項14】 少なくとも約3時間に亘って、約 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を示す、請求項1に記載の組成物。

【請求項15】 少なくとも約6時間に亘って、約 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を示す、請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 少なくとも約15時間に亘って、約 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を示す、請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 少なくとも約24時間に亘って、約 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る前記組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を示す、請求項16に記載の組成物。

【請求項18】 ダストを減少させる性質を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項19】 ポリマー粒子約60質量%未満が目開き $300\mu\text{m}$ を有する米国標準50メッシュふるいを通過する程度の大きさである、高吸収性ポリマーの粒子と混合された無機粉末の粒子材料組成物を含有する、吸収剤製品。

【請求項20】 ポリマー粒子約50質量%未満が、目開き $300\mu\text{m}$ を有する米国標準50メッシュふるいを通過する、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項21】 ポリマー粒子約40質量%未満が、目開き $300\mu\text{m}$ を有する米国標準50メッシュふるいを通過する、請求項20に記載の吸収剤製品。

【請求項22】 無機粉末が粘土から成る群から選択される、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項23】 粘土がカオリン粘土である、請求項22に記載の吸収剤製品。

【請求項24】 無機粉末が、平均粒度約 $5\mu\text{m}$ 未満の無機粉末粒子を含有する、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項25】 無機粉末粒子が、平均粒度約 $3\mu\text{m}$ 未満である、請求項24に記載の吸収剤製品

【請求項26】 無機粉末粒子が、平均粒度約 $0.8\mu\text{m}$ 未満である、請求項25に記載の吸収剤製品

【請求項27】 無機粉末が、約 $0.2\sim 10$ 質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項28】 無機粉末が、約 $0.5\sim 7$ 質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項27に記載の吸収剤製品。

【請求項29】 無機粉末が、約 $0.9\sim 5.5$ 質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項30】 ポリマーが、加水分解デンプン-アクリロニトリル グラフト共重合体、デンプン-アクリル酸 グラフト共重合体、鹼化酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、加水分解アクリロニトリル共重合体、加水分解アクリルアミド共重合体、アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸ターポリマー、アクリル酸ポリマー、メタクリル酸ポリマー、前記の任意の網状架橋生成物およびこれらの組み合わせ物から成る群から選択される、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項31】 ポリマー粒子の少なくとも一部分が表面架橋されている、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項32】 製品中に混和される前の粒子材料組成物が、少なくとも約3時間に亘って、約 $36\pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77\pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通す程度の凝結防止特性を示す、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項33】 製品中に混和される前の粒子材料組成物が、少なくとも約6時間に亘って、約 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を示す、請求項32に記載の吸収剤製品。

【請求項34】 製品中に混和される前の粒子材料組成物が、少なくとも約15時間に亘って、約 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を示す、請求項33に記載の吸収剤製品。

【請求項35】 製品中に混和される前の粒子材料組成物が、少なくとも約24時間に亘って、約 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を示す、請求項34に記載の吸収剤製品。

【請求項36】 製品に混和される前の粒子材料組成物が、ダストを減少させる性質を示す、請求項19に記載の吸収剤製品。

【請求項37】 高吸収性ポリマー粒子に凝結防止特性を与える方法において、前記方法が：

(A) ポリマー粒子約60質量%未満が目開き $300\mu\text{m}$ を有する米国標準50メッシュふるいを通過する程度の大きさである、高吸収性ポリマー粒子を供給し

(B) 無機粉末を、約0.2～約10質量%の量のポリマー粒子と混合させ、粒子材料組成物を作製し；かつ

(C) 約90質量%を上回る組成物粒子が、少なくとも約3時間に亘って、約 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度 $77 \pm 3\%$ の後に、目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を達成することを特徴とする、高吸収性ポリマー粒子に凝結防止特性を与える方法。

【請求項38】 ポリマー粒子約50質量%未満が、目開き $300\mu\text{m}$ を有する米国標準50メッシュふるいを通過する、請求項37に記載の方法。

【請求項39】 ポリマー粒子約40質量%未満が、目開き $300\mu\text{m}$ を有する米国標準50メッシュふるいを通過する、請求項38に記載の方法。

【請求項40】 無機粉末が粘土から成る群から選択される、請求項37に記載の方法。

【請求項41】 粘土がカオリン粘土である、請求項40に記載の方法。

【請求項42】 無機粉末が、平均粒度約 $5\mu\text{m}$ 未満の無機粉末粒子を含有する、請求項37に記載の方法。

【請求項43】 無機粉末粒子が平均粒度約 $3\mu\text{m}$ 未満である、請求項42に記載の方法。

【請求項44】 無機粉末が平均粒度 $0.8\mu\text{m}$ 未満である、請求項43に記載の方法。

【請求項45】 無機粉末が、約 $0.5\sim 7$ 質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項37に記載の方法。

【請求項46】 無機粉末が、約 $0.9\sim 5.5$ 質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項45に記載の方法。

【請求項47】 少なくとも約6時間に亘って、約 $36\pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77\pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度に、凝結防止特性が達成される、請求項37に記載の方法。

【請求項48】 少なくとも約15時間に亘って、約 $36\pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77\pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度に、凝結防止特性が達成される、請求項47に記載の方法。

【請求項49】 少なくとも約24時間に亘って、約 $36\pm 3^{\circ}\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77\pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き $1700\mu\text{m}$ を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度に、凝結防止特性が達成される、請求項48に記載の方法。

【請求項50】 ポリマーが、加水分解デンプン-アクリロニトリル グラフト共重合体、デンプン-アクリル酸 グラフト共重合体、鹼化酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、加水分解アクリロニトリル共重合体、加水分解アクリルアミド共重合体、アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸ターポリマ

一、アクリル酸ポリマー、メタクリル酸ポリマー、前記の任意の網状架橋生成物およびこれらの組み合わせ物から成る群から選択される、請求項37に記載の方法。

【請求項51】 ポリマー粒子の少なくとも一部分が表面架橋される、請求項37に記載の方法。

【請求項52】 組成物粒子に対してダストを減少させる性質を達成することをさらに含む、請求項37に記載の方法。

【請求項53】 吸収剤製品中の粒子材料組成物に凝結防止特性を与えるための方法において、前記方法が：

(A) ポリマー粒子約60質量%未満が目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する程度の大きさである、高吸収性ポリマー粒子を提供し；

(B) 無機粉末を、約0.2～約10質量%の量のポリマー粒子と混合させ、粒子材料組成物を作製し；

(C) 少なくとも約3時間に亘って、約36 \pm 3 $^{\circ}$ Cで、かつ相対湿度77 \pm 3%の後に、約90質量%を上廻る組成物粒子が目開き1700 μ mを有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度の凝結防止特性を達成し；かつ

(D) 工程(C)の粒子材料組成物から吸水剤製品を形成することからなる、吸収剤製品中の粒子材料組成物に凝結防止特性を与えるための方法。

【請求項54】 ポリマー粒子約50質量%未満が、目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する、請求項53に記載の方法。

【請求項55】 ポリマー粒子約40質量%未満が、目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する、請求項54に記載の方法。

【請求項56】 無機粉末が粘土から成る群から選択される、請求項53に記載の方法。

【請求項57】 粘土がカオリン粘土である、請求項56に記載の方法。

【請求項58】 無機粉末が平均粒度約5 μ m未満の無機粉末粒子を含有する、請求項53に記載の方法。

【請求項59】 無機粉末粒子が平均粒度約3 μ m未満である、請求項58

に記載の方法。

【請求項60】 無機粉末粒子が平均粒度約0.8 μm 未満である、請求項59に記載の方法。

【請求項61】 無機粉末が、約0.5～約7質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項53に記載の方法。

【請求項62】 無機粉末が、約0.9～約5.5質量%の量のポリマー粒子と混合される、請求項61に記載の組成物。

【請求項63】 少なくとも約6時間に亘って、約 $36 \pm 3^\circ\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き1700 μm を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度に、凝結防止特性が達成される、請求項53に記載の方法。

【請求項64】 少なくとも約15時間に亘って、約 $36 \pm 3^\circ\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き1700 μm を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度に、凝結防止特性が達成される、請求項63に記載の方法。

【請求項65】 少なくとも約24時間に亘って、約 $36 \pm 3^\circ\text{C}$ で、かつ相対湿度約 $77 \pm 3\%$ の後に、約90質量%を上回る組成物粒子が目開き1700 μm を有する米国標準12メッシュふるいを通過する程度に、凝結防止特性が達成される、請求項64に記載の方法。

【請求項66】 ポリマーが、加水分解デンプン-アクリロニトリル グラフト共重合体、デンプン-アクリル酸 グラフト共重合体、鹼化酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、加水分解アクリロニトリル共重合体、加水分解アクリルアミド共重合体、アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸ターポリマー、アクリル酸ポリマー、メタクリル酸ポリマー、前記の任意の網状架橋生成物およびこれらの組み合わせ物から成る群から選択される、請求項53に記載の方法。

【請求項67】 ポリマー粒子の少なくとも一部分が表面架橋される、請求項53に記載の方法。

【請求項68】 工程(D)が、粒子材料組成物と繊維状成分との混合によ

る吸収剤製品の製造を含む、請求項53に記載の方法。

【請求項69】 組成物粒子に対してダストを減少させる性質を達成することをさらに含む、請求項53に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、一般に水性液体（例えば水、血液および尿）を吸収するポリマーに関する。特に、本発明は高吸収性ポリマー、すなわち水中でそれ自体の質量の20倍を超えて吸収するポリマーであり、この場合、高吸収性ポリマーは、微細な無機粉末と混合させることによって特有の凝結防止特性を有する。知られているように、高吸収性ポリマーは容易に水を吸収するけれども、ポリマー粒子は、保存の間かまたは最終用途製造業者（例えば、吸収性衛生用品、例えば使い捨て紙おむつ、成人向け失禁用衣類、使い捨て生理用ナプキン、および使い捨て包帯の製造業者、あるいは光ファイバーフィラメントと一緒にケーブル内部に配置される防水テープの製造業者）への輸送の間に、湿った環境において周囲から湿分を受け取り、かつ凝結（cake）し、特にポリマー粒子は一緒になって凝集し大きな塊となる。本発明の高吸水性ポリマー組成物は、このケーキング（caking）の問題を解消する。

【0002】

略語の定義

次の略語は本明細書を通して使用される。

【0003】

略語

SAP

X-結合

SAP前駆物質

CRC

AUL

psi

mg

ppm

mm

定義

高吸水性ポリマー、水中でそれ自体の質量の20倍を超えて吸収するポリマー、

架橋、

表面X-結合されていないSAP、

遠心保持容量、

負荷下の吸水度、

ポンド／1平方インチ

ミリグラム

百万分率

ミリメートル

cm	センチメートル
μ m	マイクロメートル
NaOH	水酸化ナトリウム
PEG	ポリエチレン グリコール
PSD	粒度分布
hr	時間
wt	質量
RH	相対湿度

本発明の背景

SAPs、すなわち高く水膨潤性のポリマーは、一般に、モノマーの水性混合物の溶剤重合または溶液重合によって製造される。通常は、一つまたはそれ以上のX-結合剤がモノマー混合物中に混和される。重合の完了時に、結果として生じたものは乾燥され、かつ機械的に粉碎され、粒状SAPのための望ましい粒度分布を生じる。

【0004】

前記に示したように、SAPsは、迅速に液体をそのまま吸収するSAPsの能力のおかげで、種々な吸収剤製品中で有用である。しかしながら、またSAPsは空気から水を吸収し、かつ湿った環境にさらされる場合には、一緒になって凝集し大きな塊、特にケーキとなる傾向がある。したがって、SAP粒子は易流動性ではない。

【0005】

SAP粒子が易流動性ではない場合には問題が生じる。例えば、粒子を吸収剤製品に混和させることが難しく、それというのでも減少した流動性が、吸収剤のコアの範囲内での粒子の均質な分散を妨げるからである。さらに、粒子は互いに、および製造装置、例えばふるい、乾燥器および二次加工装置 (fabricating machinery) に対して粘着する傾向にある。したがって、製造は、凝集された粒子の除去によって装置を洗浄することができる程度に定期的に停止しなければならない。最終的に、粒子がすでに幾らかの水を吸収し、かつ凝集した場合には、最終用途の吸収剤製品の水膨潤容量は減少するであろう。

【0006】

SAPsのケーキング傾向を減少させるために、種々の試みがなされている。一つの方法は、SAPs粒子をシリカと混合させることによるものである。すなわち、米国特許第4734478号明細書（1998年3月29日発行）、発明者、ツバキモト、シモムラ、イリエ、マツダ、キムラおよびハツダ（Tsubakimoto, Shimomura, Irie, Masuda, Kimura, and Hatsuda）、出願人、日本触媒化学工業（Nippon Shokubai Kagaku Kogyo）では、微粉シリカ0.01～10質量部と高吸収性ポリマー100質量部とを混合させることが記載されている。さらに、WO94/22940（1994年10月3日発行）、発明者、ステーブルズ、ウッド、およびトレプトウ（Staples, Wood, and Treptow）、出願人、ダウケミカル社（Dow Chemical）では、ヒュームドシリカ10質量%未満と高吸収性ポリマーを混合させることが記載されている。さらに米国特許第5419956号明細書（1995年5月30日発行）、発明者、ローエ（Roe）、出願人、ザプロクター アンド ギャンブル社（The Proctor & Gamble Company）では、溶液重合によって形成され、かつ非晶質シリカと混合される極めて小さいSAP粒子（少なくとも70質量%が、300 μ mの大きさのふるい目を有する米国標準50メッシュふるいを通過する）を含有する吸収剤最終用途製品が記載されている。本来、シリカは石英、砂状フリント（sand flint）およびめのうとして生じることが言及される。

【0007】

また、界面活性剤は、例えば、米国特許第4286082号明細書（1981年8月25日発行）発明者、ツバキモト、シモムラ、イリエおよびマスダ（Tsubakimoto, Shimomura, Irie, and Masuda）、出願人、日本触媒化学工業（Nippon Shokubai Kagaku Kogyo）および同第4381782号明細書（1983年5月3日発行）、発明者、マズラクおよびフレイズ（Mazurak and Fries）、出願人、キンバリー・クラーク社（Kimberly-Clark）に記載されているように、高吸収性ポリマー粒子の凝集化傾向を減少させる試みに使用されている。しかしながら、また界面活性剤は、高吸水性ポリマーの表面張力を減少させることができ、この場合、これは同時にポリマーの吸水能力および液体保持能力を妨げとなる。

【0008】

高吸収性ポリマーの凝集傾向を減少させる試みにおいて使用された、他の種々の化合物に関する付加的な重要性は次の通りである。米国特許第5728742号明細書（1998年3月17日発行）、発明者、ステイプルズ、ヘントン、ローズおよびフィアルコフスキー（Staples, Henton, Rose, and Fialkowski）、出願人、ダウ ケミカル社（Dow Chemical）では、第4級アンモニウム塩が記載されている。カナダ特許第2180590号明細書（1997年1月8日発行）、発明者、エンゲルハルト、ステーブン、ダニエルおよびヘアフェルト（Engelhardt, Stueven, Daniel, and Herfert）、出願人、ヘキスト社（Hoechst Aktiengesellschaft）では、ワックスが記載されている。さらに、ヨーロッパ特許出願公開第0705643号明細書（1996年4月10日発行）、発明者、サムルヤ、コイケ、およびタナカ（Sumlya, Koike, and Tanaka）、出願人、サンヨーケミカル社（Sanyo Chemical）では、シリコーン油が記載されている。

【0009】

最終的に、次のものはSAPsの製造のための公知方法に関する一般的な技術背景に関連して重要である。

【0010】

刊行物の文献、ブッハホルツ（Buchholz）による“Keeping Dry with Superabsorbent Polymers” Chemtech（1994年9月）では、SAPsを製造する通常の方法の優れた論考、ならびに例えば前記衛生用品中（特に、おむつ、失禁用衣類等）、下水道管の壁をつくるコンクリートブロック間の封止複合材料中、および光ファイバーケーブルおよび送電ケーブル中の防水テープ中でのSAPsの種々の使用が記載されている。

【0011】

また、SAPsを製造するための方法の良好な論考は、米国特許第5409771号明細書（1995年4月25日発行）、発明者、ダーメンおよびメーテンス（Dahmen and Mertens）、出願人、ケミシュ ファブリク ストックハウゼン社（Chemische Fabrik Stockhausen GmbH）中に記載されている。特に、この特

許は、市販のSAPsが一般にX-結合されたポリアクリル酸であるかまたはX-結合されたデンプン-アクリル酸-グラフトポリマーであることを挙げており、この場合、このカルボキシル基は部分的に水酸化ナトリウムまたはカセイカリで中和されている。さらに挙げられるのは、SAPsが2つの方法、すなわち溶剤重合または溶液重合の方法、および逆懸濁重合 (inverse suspension method) または乳化重合の方法によって製造されることである。

【0012】

溶剤重合または溶液重合の方法で、特にアクリル酸および多官能性網状X-結合剤で部分的に中和された水性溶液は、ラジカル重合によってゲルに変換される。結果として生じるものを乾燥させ、粉碎し、かつ望ましい粒度に篩分けする。

【0013】

他方では、逆懸濁重合または乳化重合の方法で、例えばアクリル酸で部分的に中和された水性溶液は、コロイドまたは乳化剤を用いることによって疎水性有機溶剤中に分散され、かつ重合はラジカル開始剤によって開始される。水は重合が完了し、続けて生じた生成物を濾過および乾燥させた後に、反応混合物から共沸的に除去される。網状X-結合は、モノマー溶液中でポリ官能性X-結合剤を溶解させることによって達成されてもよい。

【0014】

すべての特許の開示および挙げられている発行された特許明細書は、参考のために記載されている。

【0015】

発明の要約および対象

良好な凝結防止特性を有するSAP組成物をなお必要としている。以下に定義された凝結防止特性試験により測定されるように、湿潤環境にさらされた場合に凝塊形成しない、即ち、有利に約90%またはそれ以上の易流動性粒子を含有するSAP組成物を産業界に提供することは極めて有利である。

【0016】

従って、本発明は、高吸収性ポリマーの粒子と混合した無機粉末を含有する粒子材料組成物を提供する。ポリマー粒子は、前記ポリマー粒子の約60質量%未

満が、目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する程度の大きさである。生じた粒子材料組成物は、以下に定義された凝結防止特性試験により測定されるような、卓越した凝結防止特性を示す。

【0017】

また、本発明は、SAP粒子に凝結防止特性を与える方法を提供する。この方法は、(A) 前記ポリマー粒子の約60質量%未満が、目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する程度の大きさのSAP粒子を提供し、(B) 無機粉末とポリマー粒子とを、ポリマー粒子約0.2～約10質量%の量で混合して粒子材料組成物を作製し、かつ(C) 約90%を上廻る組成物粒子が、約36 \pm 3 $^{\circ}$ Cおよび約77 \pm 3% RHで少なくとも約3時間後に、目開き1700 μ mを有する米国標準12メッシュふるいを通過する凝結防止特性を達成することから成る。

【0018】

付加的に、本発明は、粒子材料組成物を含有する吸収剤製品を提供する。粒子材料組成物は、高吸収性ポリマー粒子と混合した無機粉末を含有し、その際、前記ポリマー粒子は、前記ポリマー粒子の約60質量%未満が、目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する程度の大きさである。

【0019】

更に、本発明は、吸収剤製品において粒子材料組成物に凝結防止特性を与えるための方法を提供する。この方法は、(A) 前記ポリマー粒子の約60質量%未満が、目開き300 μ mを有する米国標準50メッシュふるいを通過する程度の大きさのSAP粒子を提供し、(B) 無機粉末とポリマー粒子とを、ポリマー粒子約0.2～約10質量%の量で混合して粒子材料組成物を作製し、(C) 約90%を上廻る組成物粒子が、約36 \pm 3 $^{\circ}$ Cおよび約77 \pm 3% RHで少なくとも約3時間後に、目開き1700 μ mを有する米国標準12メッシュふるいを通過する凝結防止特性を達成し、かつ(D) 段階(C)における粒子材料組成物からの吸収剤製品を形成することから成る。段階(D)において吸収剤製品を形成することは、粒子材料組成物と繊維状成分とを混合してコアコンポジットを製造し、ついでコアコンポジットを用いて吸収剤製品を製造することにより達成するこ

とができる。

【0020】

従って、本発明の対象は、ケーキングの問題を回避する無機粉末およびSAPの粒子材料組成物を提供することである。

【0021】

更に、本発明の利点は、粒子材料組成物を、高温多湿な場所、例えば夏期の米国南部、または赤道直下または赤道付近の熱帯の場所でさえも、殆どまたは全くケーキングの問題を有することなく貯蔵および船積みすることができることである。

【0022】

本発明の別の利点は、粒子材料組成物がケーキングの問題を回避することができるにもかかわらず、典型的で通常の粒度分布を有し、むしろ上記の米国特許第5419956号明細書の粒子よりも小さいSAP粒子を使用することができる。

【0023】

本発明の別の利点は、ダストを減少させる性質が、凝結防止特性に加えて、粒子材料組成物に、1つの薬剤のみでのSAPの処理で付与できることであるであろう。

【0024】

本発明の対象および利点の一部が記載されており、他の対象および利点は、以下に記載された実験室例に関連して取り入れられる場合に、明細書が進むと明らかになる。

【0025】

本発明の詳細な説明

SAP粒子および無機粉末の混合物は、「粒子材料組成物」と呼ばれる。本発明には、粒子材料組成物は、少量の無機粉末と混合したSAP材料の粒子を含有する。SAP粒子は、通常、典型的で通常のPSDのものであり、これにより、約60質量%未満の粒子が米国標準50メッシュふるい（ふるいの目開き300 μm ）を通過することを意味する。有利に約50%未満が米国標準50メッシュ

ふるいを通過し、より有利に約40質量%未満が米国標準50メッシュふるいを通過し、いっそう有利に約30質量%未満が米国標準50メッシュふるいを通過する。

【0026】

本発明によるSAPは連続または不連続法により大規模に製造することができる。殊に、本発明における使用の粒状SAPは、任意の先行技術のSAPを製造する方法により製造することができる。例えばSAPは溶剤重合技術により製造することができ、または逆懸濁または乳化重合技術により製造することができ、これは上記のように十分公知の技術である。

【0027】

従って、SAPは、オレフィン系不飽和カルボン酸および／またはスルホン酸基を有するモノマー少なくとも約25質量%、有利に約55質量%～約99.9質量%を重合させることにより得ることができる。そのような酸基は、アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその混合物を含むが、これらに制限するものではない。酸基は、塩、例えばナトリウム、カリウムまたはアンモニウム塩として存在する。

【0028】

酸基は、典型的には少なくとも約25モル%に中和されている。有利に、中和の程度は、少なくとも約50モル%にある。殊に、好ましいSAPは、X-結合したアクリル酸またはメタクリル酸から形成されており、これは約50～約80モル%の程度に中和されている。適した中和剤は、アルカリ土類金属および／またはアルカリ金属の水酸化物および／または炭酸塩、例えばNaOHである。

【0029】

SAPを製造するのに付加的に有用なモノマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸、無水マレイン酸、エステル（例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートおよびジメチルアミノアルキルメタクリレート）、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドおよびアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩化物を、0%を上回り約40%まで含有する。これらのモノマーの約40%を下回

る百分率が望ましい、それというのも典型的には約40%以下の百分率は、有害作用を有し、かつ生じるSAPの膨潤容量を劣悪化させるからである。好ましい量は約1質量%~約25質量%であり、有利に約2質量%~約10質量%である。

【0030】

SAPを製造するのに有用で、適した網状X-結合剤は、少なくとも2つのエチレン系不飽和二重結合を有するもの、1つのエチレン系不飽和二重結合および酸基に対して反応性の1つの官能基を有するものおよび多官能性、即ち酸基に対して反応性の複数の基を有するものである。適した種類の網状X-結合剤は、ポリオールのアクリレートおよびメタクレート（例えばブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ポリグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルオキシポリエチレングリコールメタクリレートおよびエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート）、アリルアクリレート、ジアリルアクリルアミド、トリアリルアミン、ジアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、グリセリンジメタクリレート、N-メチロールメタクリルアミドおよびN-メチロールアクリルアミドを含むが、これらに制限するものではない。適した種類の多官能性である網状X-結合剤は、アルコール、アミンおよびエポキシド、例えばグリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、グリセリンポリグリシダルエーテルおよびレソルシノールジグリシダルエーテルを含むが、これらに制限するものではない。これらの網状X-結合剤は、以下に述べられる表面X-結合剤から区別され、後者と混同してはいけない。

【0031】

更に、所望の最終用途に応じて、SAPは水溶性ポリマー成分を有していてもよい。この成分の含量は0%を上廻り約30質量%までの範囲にあり、この成分は、部分的にまたは完全に鹸化したポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、デンプン誘導体、ポリグリコール、ポリアクリル酸、およびその組み合わせ物を含むが、これらに制限するものではない。この成分の分子量は限定されないがただし水溶性であることである。好ましい水溶性ポリマー成分は、

デンプン、ポリビニルアルコールおよびその混合物である。有利に、SAP中の水溶性ポリマー含量は、殊にデンプンおよび／またはポリビニルアルコールが水溶性ポリマー成分として存在する場合には、約1～約5質量%の範囲にある。また、水溶性ポリマー成分は、酸基を含有するポリマーを有するグラフト重合体として存在していてよい。

【0032】

SAPの粒子形状に関連して、特別な制限は存在しない。SAPは逆または懸濁重合によるかまたは溶剤または溶液重合により得られ、乾燥して生じたものであってよい。典型的な粒度分布は約 $20\mu\text{m}$ ～約 $2000\mu\text{m}$ 、有利に約 $40\sim$ 約 $890\mu\text{m}$ および殊に約 $90\mu\text{m}\sim$ 約 $850\mu\text{m}$ の範囲にある。

【0033】

前記で論じた米国特許第5409771号明細書から公知であるように、粒状SAPをアルキレンカーボネートで被覆し、引き続き加熱して表面X-結合を生じさせることは、しばしばSAPのAUL特性を改善する。SAP 1グラム当たり、少なくとも約13gの塩水（水中NaCl 0.9質量%）の0.9psi（ $60\text{g}/\text{cm}^2$ ）でのAUL特性は、殊にSAPの最終用途が衛生用品、例えば、着用した人から製品に圧力がかかる使い捨ておむつのような場合に望ましい。

【0034】

従って、本発明のSAPは、場合により、表面X-結合剤、例えばジオール、ジアミン、ジエポキシドまたはアルキレンカーボネートで被覆し、引き続き加熱して表面X-結合を生じさせることができる。従って、少なくとも一部のSAP粒子は、有利に表面X-結合している。

【0035】

殊に、米国特許第5409771号明細書に記載されているように、粒状SAPを表面X-結合剤で被覆するために、ポリマーを、アルキレンカーボネート表面X-結合剤の水性-アルコール性溶液と混合してもよい。次のものは、アルキレンカーボネートとして使用することができる：例えば、1,3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチル

ー1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、1, 3-ジオキセパン-2-オンおよびこれらの組み合わせ物。好ましいアルキレンカーボネートは、1, 3-ジオキソラン-2-オンおよび4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンである。アルコールの量は、アルキレンカーボネートの溶解度により決定し、技術的理由、例えば爆発に対する防護のためにできるだけ低く維持される。適したアルコールは、メタノール、エタノール、ブタノールまたはブチルグリコールならびにこれらのアルコールの混合物である。好ましい溶剤は水であり、これは典型的には粒状SAPに対して0.3~5.0質量%の量で使用される。一部の例では、アルキレンカーボネート表面X-結合剤は、任意の溶剤を使用することなく、水中に溶解する。また、アルキレンカーボネート表面X-結合剤を、例えばSiO₂を有する例えば無機担持材料を有する粉末混合物から施与することも可能である（米国特許第5409771号明細書の第4段51~54行参照）。

【0036】

所望の表面X-結合性を達成するために、表面X-結合剤は粒状SAP上に均一に分配しなければならない。このためには、混合は、適した混合機、例えば流動床混合機、パドルミキサー、ロールミルまたは二軸混合機中で行われる。また、表面X-結合剤での粒状SAPの被覆を、粒状SAPの製造中の処理段階の1つの間に実施することも可能である。このための殊に適した方法は、逆懸濁重合法である。

【0037】

米国特許第5409771号明細書によれば、被覆処理に続く熱処理は以下のように実施される。一般に、熱処理は150~300℃の温度である。しかしながら、好ましいアルキレンカーボネートを使用する場合には、熱処理は180~250℃の温度である。処理温度は、滞留時間およびアルキレンカーボネートの種類に依存する。150℃の温度では、熱処理は数時間行われる。他方では、2

50℃の温度では数分間、例えば0.5～5分間が所望の表面X-結合性を達成するのに十分である。熱処理は、常用の乾燥器またはオーブン中で実施することができる。乾燥器およびオーブンの例は、ロータリーキルン、流動床乾燥器、円板乾燥器または赤外線乾燥器を含む。

【0038】

本発明に有用な微粒状無機粉末は、任意の粘土（例えば、普通、式 $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ の水和ケイ酸アルミニウム）を含有していてもよい。適した粘土は、カオリン粘土、例えばDry Branch Kaolin Companyにより、商標NeoGen DGH（平均粒度0.6 μm ）およびNeoGen 2000（平均粒度0.7 μm ）のもとで販売されているものである。

【0039】

無機粉末の平均粒度は、有利に約5 μm 未満、より有利に約3 μm 未満であり、いっそう有利に約0.8 μm である。このことは、一部の粒子が10 μm または15 μm と同じまたはそれ以上でありうることを意味する。無機粉末の粒度は、任意の正確で信頼性のある手段により測定することができる。

【0040】

無機粉末は、有利に、凝結防止特性（以下に記載された温度、RHおよび時間の試験条件下で）を達成するのに十分な量のSAP粒子と混合する。典型的には、SAP粒子約0.2質量%～約10質量%、より有利に約0.5質量%～約7質量%およびいっそう有利に約0.9質量%～約5.5質量%（即ち無機粉末100部当たり約0.9～約5.5部）の量である。無機粒子は、実質的に乾燥状態で、または典型的にはSAP粒子100質量部に対して液体約10質量部までの量の液体、例えば水の添加を伴いSAPの粒子と混合することができる。

【0041】

無機粉末およびSAP粒子は、任意の適した方法で混合することができる。適した方法は、任意の表面X-結合剤を使用する上記の混合機を使用した物理的に混合することを含むが、これに制限されるものではない。従って、表面X-結合が達成するような場合には、（1）無機粉末は前駆物質SAP粒子と、表面X-結合剤と混合しかつ加熱する前に、混合することができるか、または（2）前駆

物質SAP粒子は表面X-結合剤と加熱し引き続き無機粉末と混合することができる。

【0042】

本発明による（SAP粒子および無機粉末の）粒子材料組成物は、SAPが使用されるための任意の慣習的な用途に使用することができる。例えば、そのような使用は、吸収剤製品、例えば衛生用品（例えばおむつ、失禁用衣類等）、水底トンネルの壁を製造するコンクリートブロック間のシーリングコンポジット（前記のBuchholz journalの記事に挙げられているような、例えば英国およびフランスを結ぶ海峡トンネル）、光ファイバーケーブルおよび送電ケーブルにおける防水テープまたはシート（前記のBuchholz journalの記事に挙げられているような）、担体（殺虫剤、除草剤および／または農薬用）、および農業材料（例えばSTOCKSORB（R）、これは植物の根付近または植物の根で、土壤の水分および養分の保持力を改善するための農業分野用のStockhausenにより市販されているSAPである）。

【0043】

液体取得時間は、本発明による粒子材料組成物を混和するそのような吸収剤製品にとって極めて許容でき（以下の例14、比較例15および表C参照）、かつ上記の米国特許第5419956号明細書でなされたように、製品中のSAP粒子の平均粒度を低下させることにより時間のスピードアップを試みる必要がない。従って、本発明は、極めて小さなSAP粒子が液体と接触して膨潤する場合に、粒子は、繊維に混和された場合に繊維毛管間へと簡単に押し込まれる傾向にあるという公知の問題を防止する。ついで、小さな膨潤した粒子は、液体界面張力により一緒に保持された一塊りの凝集ゲルを形成し、従ってゲルバリアーを形成し、かつ液体通過流に対する耐性は、流体の流路がゲルの塊によりブロックされるので増大し、透過率の顕著な減少をもたらす。

【0044】

以下の実験室の例に記載されたように（本発明の組成物ならびにその比較組成物の双方とも）、（無機粉末およびSAPの）粒子材料組成物を特性決定するために、遠心保持容量（CRC）、負荷下の吸収度（AUL）、ダスト評価、凝

結防止特性、収得時間および再浸潤を以下の方法で測定した。

【0045】

CRC。この試験は、周囲温度条件で行った。粒子材料組成物の保持率をティーバッグ試験法に従って測定し、2回の測定の平均値として報告した。約300～600 μ mの粒度分布にふるい分けした（無機粉末およびSAPの）粒子材料組成物約200mgをティーバッグに入れ、0.9質量%NaCl溶液中に30分間含浸した。ついで、ティーバッグを、1600rpmで3分間遠心分離し（遠心機直径は約18cmであった）、秤量した。任意の組成物を有しない2つのティーバッグをブランクとして使用した。

【0046】

ついで、CRCを以下の等式に従って製造した。

【0047】

$$CRC = (W_3 - W_2 - W_1) / W_1$$

ここで、 $CRC = 30$ 分間の含浸時間後の保持率（吸収した液体g／無機粉末およびSAPの組成物g）；得られたCRC値は、有効数字2桁に丸める。

【0048】

W_1 = 無機粉末およびSAP（g）の組成物の初期質量（g）

W_2 = 遠心分離後の空のティーバッグ（無機粉末およびSAPの組成物を有しない）の平均質量（g）

W_3 = 遠心分離後の無機粉末およびSAPの組成物を有するティーバッグの質量（g）

AUL。この試験は周囲温度条件で行った。粒子材料組成物の、負荷をかけた状態での0.9質量%NaCl溶液（ $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ）の吸収度は以下のようにして測定した。

【0049】

使用した機器は、ペトリ皿（直径＝150mm；高さ＝20mm）、ガラスろ板（Kontes Glassからのカタログ番号9520001223）、Whatman No.3円形濾紙、プラスチックスペーサー（質量＝ 5.20 ± 0.015 g）、ステンレス鋼重り（質量＝ $315.3 \text{ g} \pm 0.09 \text{ g}$ ）、化学天秤（精度0.001gま

で)、ストップウォッチ、斜めに切った縁を有するプレキシガラスシリンダー(直径25mm;高さ33mm)およびシリンダーの底の上のスクリーンフィルタークロス(400メッシュ=36 μ m)であった。スペーサーおよび重りの組み合わせた直径=24 \pm 1mm。

【0050】

まさに試験に使用する前に最低1時間、NaCl溶液中にガラスろ板を浸漬し、ガラスろ板をペトリ皿の中に置いた。ついで、NaCl溶液をペトリ皿に添加して、溶液はガラスろ板の上部の僅かに下であった。次に、Whatman濾紙をガラスろ板の上に置き、上澄み液を一切防ぐためにNaCl溶液で濾紙を通して湿らせた。

【0051】

シリンダーの風袋を化学天秤で量った。無機粉末およびSAPの組成物の初期質量0.160 \pm 0.005gを、シリンダーの底のフィルタースクリーン上に散布した。組成物試料の実際の質量を記録した(SA)。

【0052】

プラスチックスペーサーおよびついでステンレス鋼の重りを、注意深くシリンダーの中に入れた。完成したAUL装置の質量を記録した(A)。ステンレス鋼の重りは60g/cm²の圧力負荷を作用させた(注:60g/cm² \approx 0.9psi.)。

【0053】

ついで、AUL装置を湿った濾紙上に置き、組成物にNaCl溶液を1時間吸収させた。全試験中に、NaCl溶液の水準は、ガラスろ板の上面の僅かに下に保持した。

【0054】

1時間後、膨潤した組成物を有する装置を、再秤量し、質量を記録した(B)。保持されているNaCl溶液のgを、以下の等式に従って計算した。

【0055】

$$AUL = (B - A) / SA$$

ここで、AULは0.9psiでのg/gであり;得られたAUL値を有効数字

2桁に丸める、

AはNaCl溶液を吸収する前の組成物を有するAUL装置の質量gであり、

BはNaCl溶液を1時間吸収した後の組成物を有するAUL装置の質量[g]であり、

SAは組成物の実際の質量[g]である。

【0056】

ダスト評価。 この試験は周囲温度条件で行った。

【0057】

標準試料を次のようにして製造した。抗ダスティングまたは流動強化処理の両方とも有していない高吸収性ポリマー試料700gを得た。この試料から、150gを分離し、16オンス(0.48 l)のFrench Squareボトル(Baxter Scientific社により注文番号B7519-530Sとして販売されている)の中に入れた。試料150gを有するボトルはダスティング標準試料番号4とラベルを貼った。

【0058】

残りの試料550gを、(A) Ro-tapふるい分け機、(B) 上から下へそれぞれASTME-11規格番号50、170および325を有するふるい、(C) 受皿を用いて2時間ふるい分けした。

【0059】

ダスティング標準試料番号3に関連して、ふるい中に残った全ての試料と一緒に混合し、引き続き別のFrench Squareボトルに149.8g分を秤量した。ついで、受皿からの微粉0.2gを秤量し、ボトル中に入れ、ついで混合し、その後ボトルを密封し、ラベルを貼った。

【0060】

ダスティング標準試料番号2に関連して、ふるいからの混合物149.9g分を秤量し、別のFrench Squareボトル中に入れた。ついで、受皿からの微粉0.1gを秤量し、ボトルに添加し、引き続き混合した。ついでボトルを密封し、ラベルを貼った。

【0061】

ダスティング標準試料番号1に関連して、ふるいからの混合物150.0g分を秤量し、別のFrench Squareボトルの中に入れた。ついで、ボトルを密封し、ラベルを貼った。

【0062】

以下のある例からの無機粉末およびSAPの様々な組成物の試料を、ダスティング標準試料の4つのボトルと比較するために以下のようにして製造した。試料150g分をFrench Squareボトルの中に秤量し、引き続きエンドキャップを取り付けることによりボトルを密閉した。ついで、技術者は、試料ボトルおよび標準ボトルの1つを各ボトルのキャップエンドで並べてホールドし、暗いバックグラウンドに面し、双方のボトルを地面に対して45°に向け、ついで1つの素早い動作で、各ボトルの底を上向きにして双方のボトルを垂直位置まで持っていった。これを繰り返して、4つの標準試料ボトルのどれが試料と最も類似であるかを決定するために、試料をそれぞれ4つの標準試料ボトルと比較した。ついで、技術者は、主観的に思った技術者が、試料と最も類似である数（ダスティング標準試料番号1、2、3または4）を記録し、その際、4の評価は最もほこりっぽく、かつ1の評価は最もほこりっぽくない。

【0063】

以下の例からわかるように、本発明の（カオリン+SAPの）組成物の試料の多くは、卓越したダスト評価1を示した。

【0064】

凝結防止。ここで使用した試験は、上記の米国特許第5728742号明細書の第4欄第13～41行に記載された凝結防止試験の変法であった。

【0065】

殊に、（無機粉末およびSAPの）粒子材料組成物の凝結防止特性は、化合物をある期間、規定された温度および相対湿度にさらした後に、一定の大きさの目開きを有するふるいを通過した組成物の質量%により決定した。換言すれば、この試験方法は水分の量の測定を考慮しており、粒子は吸収しうるにもかかわらず、まだなお易流動性である。

【0066】

様々な粒子材料組成物の試料を、3、6、15および24時間、それぞれ±0.25時間の各4回の時間、 $36 \pm 3^{\circ}\text{C}$ および $77 \pm 3\% \text{RH}$ の凝結防止特性試験の温度および相対湿度にさらした。温度およびRHは、Lab-Line Instrument of Melrose Park, Illinoisによりカタログ番号700 ADHFTX、シリアル番号493-001で販売された、制御された気候環境室の中に試料を置くことにより維持した。高温および高RHは、高温多湿な気候を有する場所の周囲条件を擬似する。

【0067】

各直径約60mmのそれぞれのプラスチック皿を0.10gまでの風袋をはかった天秤精度で予め秤量した。この質量は、カップ質量として記録した。各粒子材料組成物の $6 \pm 0.25 \text{ g}$ を、それぞれの各プラスチック皿中に均一に広げた。試料を有するそれぞれの各プラスチック皿を、ついで特別な暴露時間に亘り一定の温度およびRHの部屋の中に入れた。

【0068】

この部屋の中の特別な暴露時間後に、水和した試料を有する皿を取り出し、直ちに秤量した。この質量を最終質量として記録した。

【0069】

ついで、大きなプラスチックの秤量ボートまたは秤量紙の風袋を天秤で量り、引き続きボートの上に、大きさ $1700 \mu\text{m}$ の開きを有する米国標準12メッシュ（またはテイラーと同等のもの）の清浄な乾燥したふるいを置いた。ついで水和試料をゆっくりと皿から注ぎ出し、ふるいに通した。

【0070】

ふるいを通過し、ボート中に集められた試料分を秤量した。この質量は、通過質量として記録し、最初の量の試料と比較した。

【0071】

$1700 \mu\text{m}$ の目開きを通過した粒子材料組成物の%、即ち易流動性である%は、以下の等式に従って凝結防止特性のために記録した。

【0072】

凝結防止% = (通過質量) / (最終質量 - カップ質量) $\times 100$

生じた凝結防止%は、有効数字2桁に丸めるが、但し、もちろん試料が100%で通過する場合は除く。

【0073】

特別な暴露時間で、粒子材料組成物の試料の通過凝結防止特性能%は、約70%またはそれ以上であり、より有利に約85%またはそれ以上、いっそう有利に約90%またはそれ以上、最も有利に約95%またはそれ以上である。

【0074】

殊に、試料が、任意の他の期間ではなく3時間の試験条件に合格した場合には、試料は軽度の凝結防止特性を有するとみなされる。試料は、15および24時間ではなく6時間の試験条件に合格した場合には、中程度の凝結防止特性を有するとみなされる。24時間ではなく15時間の試験条件に合格した場合には、試料は重度の凝結防止特性を有するとみなされる。24時間の試験条件に合格した場合には非常に重度の凝結防止特性を有するとみなされる。以下の表Aから分かるように、全ての試料は、95%よりも良好で軽度の試験（3時間）に合格し、かつ殆どの試料は70%よりも良好で非常に重度の試験（24時間）に合格した。

【0075】

（SAPおよびセルロースのコアの）獲得時間および再浸潤

獲得時間とは、液体を添加してからそれが各コアへ完全に侵透するまでの時間を意味する。各コアに重りをつけ、体型試験装置上へ置き、12.5kgの負荷をかけた。試験装置のボアホールを介して、各コアの表面に、0.9%食塩水を100mlの投入量で添加した。獲得時間の測定にはタイマーを使用した。次いで、20分の待ち時間をおいた。20分の待ち時間の後、重りを除き、試験中の漏出を全て記録した。

【0076】

再浸潤とは、予め決定した圧力下に、各コアの表面から濾紙へ放出される液体の量である。再浸潤を評価するために、各コアを試験装置から取り出し、カウンター甲板上へ置き、テープで固定した。次いで、3個の予め秤量した積層濾紙（それぞれ40g）および3個の重り（それぞれ1270g）を各コアの上に10

分間置いた。該10分の終了後、積層濾紙を取り除き、コアの再浸潤を測定するために再度重りをつけた。再浸潤値は、小数点第1位までに四捨五入される。

【0077】

該サンプルを体型試験装置上に置き、前記の方法をさらに2回繰り返した。

【0078】

実施例

以下の実施例において、モル%であるという特別な記載がない限り、各パーセンテージは質量%を意味する。実施例1～8では、AP-88の名前で販売される購買可能なStockhausen社製の表面X-結合粒状SAPまたは表面Xに結合する前の粒状SAP前駆物質を使用した。AP-88は、2個の網状X-結合剤を有する水性アクリル酸溶液の溶媒重合により製造される、網状のX-結合ナトリウムポリアクリレートである。AP-88は70モル%の中和度を有する。

【0079】

例1

粒状SAP前駆物質を95～850 μ mに篩い分け、次いで200gを、パウシュブレッドニーダー (Bausch bread kneader) 中で粉末カオリン (NeoGen2000) 2gと、スピード3で5分混合した。炭酸エチレン20質量%を含有する水溶液 (表面X-結合剤) を次に噴霧により添加した。炭酸エチレンは、乾燥SAPに対して0.5質量%であると算出された。混合物をオーブン中で190℃で35分加熱し、冷却し、約150～850 μ mのPSD範囲に篩い分けた。篩い分けにより得られた粒状の材料組成物 (AP-88およびカオリン) の粒子は、米国標準50メッシュふるい (目開き300 μ m) を40%を下回って通過する程度の大きさであった。

【0080】

例2

粉末カオリン (NeoGen 2000) を6g使用する以外は例1と同様に、例1の粒状SAP前駆物質をカオリンと混合し、表面X-結合させた。

【0081】

例3

粉末カオリン (NeoGen DGH) を 1 g 使用する以外は例 1 と同様に、例 1 の粒状 SAP 前駆物質をカオリンと混合し、表面 X-結合させた。

【0082】

例 4

粉末カオリン (NeoGen DGH) を 4 g 使用する以外は例 1 と同様に、例 1 の粒状 SAP 前駆物質をカオリンと混合し、表面 X-結合させた。

【0083】

例 5

例 1 の粒状 SAP 前駆物質を、粉碎噴霧装置 (Nordson Cross-Cut (R) ノズルを装備した Nordson Pump/Airless Gun (R), Model 25B) を使用して、炭酸エチレン (表面 X-結合剤) 6.25 質量% および カオリン (NeoGen DGH) 25 質量% を含有する水性スラリーと混合した。炭酸エチレンとカオリンの終濃度は、それぞれ乾燥 SAP に対して、0.5% および 2% であった。混合物を次いで 2 時間配合し、オープンへ移し、190°C で 25 分加熱して、表面 X-結合処理を完結した。最終的な粒状の材料組成物 (AP-88 および カオリン) を約 150 ~ 850 μm の PSD 範囲へ篩い分けた。

【0084】

例 6

例 1 の粒状 SAP 前駆物質を、炭酸エチレン 50 質量% を含有する水溶液と混合した。炭酸エチレンの終濃度は、乾燥 SAP に対して 0.6% であった。混合物を次いでコンベヤーに移し、この際 65 ~ 185°C で 1 時間加熱して、表面 X-結合処理を完結した。

【0085】

冷却後、AP-88 を、カオリン (NeoGen DGH) 50% を含有する水性スラリーといっしょに噴霧し、カオリン濃度の算出値を、乾燥 AP-88 質量に対して 3% とした。このようにして得られた粒状の材料組成物 (AP-88 および カオリン) を、約 150 ~ 850 μm の PSD 範囲に篩い分けた。

【0086】

例 7

例6のようにして表面X-結合させた粒状AP-88前駆物質を冷却し、次いで50%のカオリン溶液と配合し、カオリン (NeoGen DGH) を最終的に、乾燥AP-88質量に対して2%とした。得られた粒状の材料組成物 (AP-88およびカオリン) を、約150~850 μ mのPSD範囲に篩い分けた。

【0087】

例8

粒状AP-88を、粉碎噴霧装置 (Nordson Cross-Cut (R) ノズルを装備したNordson Pump/Airless Gun (R), Model 25B) を使用して、カオリンの水性スラリーと混合した。カオリン (NeoGen DGH) の終濃度は、乾燥AP-88に対して2.5%であった。最終的な粒状の材料組成物を約150~850 μ mのPSD範囲に篩い分けた。

【0088】

カオリン (NeoGen DGH) の終濃度は、乾燥AP-88に対して2.5%であった。最終的な粒状の材料組成物を約150~850 μ mのPSD範囲に篩い分けた。

【0089】

例1~8では、無機カオリンクレー粉末とSAPとから得られた粒状の材料組成物 (米国標準50メッシュふるいを通過し、以下に記載する%を有する) に関し、CRC、AUL、凝結防止およびダスト評価 (dust rating) を試験した。

【0090】

結果を以下の表Aに示す。

【0091】

【表1】

A表

実施例 番号	SAP の P S D	カオリン (wt%)	50メッシュを 通過する組成物 の% (SAP+カオリン)	CRC (g/g)	0.9 AUL (g/g)
AP-88	全量	0	21 (SAPのみ、 カオリンなし)	32	20
1	全量	NeoGen 2000, 1%	10	35	17
2	全量	NeoGen 2000, 3%	9	32	16
3	全量	NeoGen 2000, 0.5%	5	35	18
4	全量	NeoGen DGH, 2%	5	32	18
5	全量	NeoGen DGH, 2%	15	32	18
6	全量	NeoGen DGH, 3%	4	30	19
7	全量	NeoGen DGH, 2%	11	31	21
8	全量	NeoGen DGH, 2.5%	27	31	21

【0092】

【表2】

A表のつづき

実施例 番号	軽度 3 時間 凝結防止 (%)	中程度 6 時間 凝結防止 (%)	重度 1 5 時間 凝結防止 (%)	非常に 重度 2 4 時間 凝結防止 (%)	ダスト 評価
AP-88	30	13	0.1	0	2
1	100	98	96	88	1
2	100	100	100	100	2
3	97	85	68	99	1
4	100	99	100	99	1
5	100	100	100	99	1
6	100	100	99	98	2
7	100	97	91	75	1
8	100	100	99	99	1

【0093】

表Aから明かなように、SAP+カオリンの全てのサンプルが、軽度の凝結防止特性（3時間の試験）において約90%を上回る有利な結果を示し、中程度の凝結防止特性（6時間の試験）において約85%を上回る所望の結果を示した。また、SAP+カオリンから成るサンプルの大部分（SAP+NeoGen DGH 0.5%のサンプルを除く）が、重度の凝結防止特性（15時間の試験）および非常に重度の凝結防止特性（24時間の試験）において、有利かつ／または所望の結果を示した。

【0094】

例9～14（比較例）

各比較例9～13において、(1)以下に示すPSDを有するSAPサンプルを選択し、(2)カオリンの代わりに純非晶形シリカ(AEROSIL 200の名前で市販され、日本のNippon Aerosil社製である)を使用する以外は、それぞれ例1～5の方法を繰り返した。比較例14において、以下に示すPSDを有するSAPサンプルを選択する以外は、例6の方法を繰り返し、カオリンとSAPから成る組成物を製造した。

【0095】

無機粉末とSAPとから得られる粒状の材料組成物(米国標準50メッシュふるい通過し、以下に示す%を有する)に関して、CRC、AUL、凝結防止、およびダスト評価を試験した。

【0096】

結果を以下の表Bに示す。

【0097】

【表3】

B表

実施例 番号	SAPの PSD メッシュ および ミクロン	無機粉末 添加物 (%)	組成物の% (SAP+無機粉末) 50メッシュ通過	CRC (g/g)	0.9 AUL (g/g)
比較例9	全量 -20/+325 および 45 μ m ~ 850 μ m	Aerosil 200, 1%	23	33	16

【0098】

【表4】

比較例 1 0	-30/+325 および 45 μ m ~ 600 μ m	Aerosil 200, 1%	33	33	18
比較例 1 1	-40/+325 および 45 μ m ~ 425 μ m	Aerosil 200, 1%	67	30	16
比較例 1 2	-50/+325 および 45 μ m ~ 300 μ m	Aerosil 200, 1%	100	28	19
比較例 1 3	-50/+100 および 150 μ m ~ 300 μ m	Aerosil 200, 1% slurry	100	25	18
比較例 1 4	-50/+100 および 150 μ m ~ 300 μ m	NeoGen DGH, 2%	100	27	17

B 表つづき

実施例番号	軽度 3 時間 凝結防止 (%)	中程度 6 時間 凝結防止 (%)	重度 1 5 時間 凝結防止 (%)	非常に重度 2 4 時間 凝結防止 (%)	ダスト 評価
比較例 9	80	68	48	23	1
比較例 1 0	89	55	40	15	2
比較例 1 1	55	45	0.1	0	3
比較例 1 2	53	36	1.1	0	3-4
比較例 1 3	0	0	0.2	0	1
比較例 1 4	81	42	39	21	4

【0099】

前記したUS特許第5419956号では、(A)無機粉末としてAEROSIL 200を使用する場合および(B)SAP+無機粉末(ここで、組成物は米国標準50メッシュふるいを70%を上回って通過する)を使用する場合の両方が示されている。AEROSIL 200を無機粉末として使用した場合が表Bの比較例9~13に記

載される。組成物が米国標準50メッシュふるいを70%を上回って通過するSAP+無機粉末を使用した場合が表Bの比較例12~14に記載される。表Bから明かなように、(A) AEROSIL 200または(B) SAP+無機粉末(ここで、組成物は米国標準50メッシュふるいを70%を上回って通過する)を使用することにより、以下のような事象が生じる。これらの凝結防止作用は乏しく、本発明の粒状カオリン-SAP材料組成物が有する、中程度の凝結防止特性(6時間の試験)、重度の凝結防止特性(15時間の試験)、非常に重度の凝結防止特性(24時間の試験)における所望の約85%を上回る結果ならびに有利に約90%を上回る結果の双方よりも大幅に下回る。また、全ての比較例は、本発明の粒状カオリン+SAP材料組成物が有する軽度の凝結防止特性(3時間の試験)における有利に約90%を上回る結果を下回る。

【0100】

例15および比較例16(空気撚り法(Air-Laid Process)で製造されたSAPおよびセルロース毛羽のコア)

前記の例8のようにして製造された、本発明の粒状材料組成物(NeoGen DGHカオリン2.5%およびAP-88SAP)とAP-88のみを使用したコントロールとを、実験室規模のDan Webマシンを用いて、それぞれ、慣用の空気撚り法で使用し、セルロース繊維を有するコアを製造した。各コアの基本質量は0.084g/cm²であり、組成物(NeoGen DGH+AP-88)対繊維の比またはAP-88対繊維の比は、35:65であった。このようなコアが、生理用ナプキンまたは使い捨ておむつのような吸収体として好適なことは公知である。

【0101】

次いで、獲得時間および数回の再浸潤に関する性能結果を調べるために、各吸収コアを0.9質量%の食塩水を用いて試験した。

【0102】

本発明の組成物(NeoGen DGH+AP-88)で製造したコアと、比較としてAP-88で製造したコアとの間には満足できるような著しい相違は認められなかった。従って、生理用ナプキンまたは使い捨ておむつのような最終使用製品中で、カオリンの存在はSAPの性能を妨害しない。

【0103】

100ml 投入量を3回繰り返した結果を表Cに示す。

【0104】

【表5】

C表

	実施例15	比較例16
獲得時間 (秒)	NeoGen DGHおよびAP-88	AP-88
時間1	37	36
時間2	80	91
時間3	136	131
数回の再浸潤 (g)		
再浸潤1	0.2	0.2
再浸潤2	0.4	0.3
再浸潤3	0.8	0.6

【0105】

本発明の様々な詳細を、本発明の趣旨から外れない範囲で変化できることは理解されている。さらに、前記は、請求項によって定義された発明を詳細に説明することを目的としているのであり、制限するものではない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/IB 99/01587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61L15/60 A61L15/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 18171 A (PROCTER & GAMBLE) 29 October 1992 (1992-10-29)	1-13, 18-31
Y	page 7, last paragraph -page 8, paragraph 2 page 10, paragraph 2 page 10, last paragraph page 13, paragraph 2 page 14, last paragraph -page 15, paragraph 1 page 16, paragraph 1 -page 18, paragraph 2 page 20, paragraph 1 -page 21, paragraph 1 claims; figures & US 5 419 956 A cited in the application -/--	37-46, 50-62, 66-69

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 1999

Date of mailing of the international search report

07/12/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2200 RV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/IB 99/01587

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 381 783 A (ELIAS ROBERT T) 3 May 1983 (1983-05-03) column 2, line 6 - column 3, line 20 column 5, line 56 - column 6, line 30 claims	1,4,12, 14,19, 22,23,30
X	US 3 900 378 A (YEN STEVEN N ET AL) 19 August 1975 (1975-08-19)	1,4,12, 18
Y	column 1, line 10 - line 15 column 2, line 39 - column 3, line 67 column 4, line 9 - line 46 column 6, line 30 - line 39 claims; examples	37-46, 50-62, 66-69
A	US 4 500 670 A (MCKINLEY MARK J ET AL) 19 February 1985 (1985-02-19) column 1, line 30 - line 40 column 1, line 60 - column 2, line 66 column 3, line 8 - line 19 claims	1-69
A	US 4 734 478 A (TSUBAKIMOTO TSUNEO ET AL) 29 March 1988 (1988-03-29) cited in the application	
A	US 5 728 742 A (ROSE GENE D) 17 March 1998 (1998-03-17) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 99/01587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9218171 A	29-10-1992	AT 183399 T	15-09-1999
		AU 666651 B	22-02-1996
		AU 1891692 A	17-11-1992
		BR 9205888 A	05-07-1994
		CA 2107592 A,C	13-10-1992
		CZ 9302135 A	16-03-1994
		DE 69229828 D	23-09-1999
		EP 0579764 A	26-01-1994
		ES 2134805 T	16-10-1999
		FI 934466 A	11-10-1993
		HU 66733 A,B	28-12-1994
		JP 6507564 T	01-09-1994
		NO 933604 A	13-12-1993
		NZ 242316 A	26-05-1995
		PL 169462 B	31-07-1996
		PL 170456 B	31-12-1996
		PT 100369 A,B	29-04-1994
		SK 108393 A	07-09-1994
		US 5422169 A	06-06-1995
		CN 1067180 A	23-12-1992
		US 5505718 A	09-04-1996
		US 5419956 A	30-05-1995
US 4381783 A	03-05-1983	US 4327728 A	04-05-1982
		US RE32957 E	20-06-1989
US 3900378 A	19-08-1975	AU 482198 A	04-07-1974
		AU 5065873 A	04-07-1974
		BE 793650 A	03-07-1973
		DE 2264027 A	04-07-1974
		FR 2173934 A	12-10-1973
		GB 1376091 A	04-12-1974
		IT 976277 B	20-08-1974
		NL 7300423 A	08-05-1974
		US 4058124 A	15-11-1977
US 4500670 A	19-02-1985	NONE	
US 4734478 A	29-03-1988	JP 1017411 B	30-03-1989
		JP 1601163 C	31-01-1991
		JP 61016903 A	24-01-1986
		JP 1916033 C	23-03-1995
		JP 4003411 B	23-01-1992
		JP 61097333 A	15-05-1986
		JP 1916035 C	23-03-1995
		JP 4003412 B	23-01-1992
		JP 61101536 A	20-05-1986
		DE 3523617 A	23-01-1986
		FR 2566786 A	03-01-1986
US 5728742 A	17-03-1998	GB 2162525 A,B	05-02-1986
		CN 1003046 B	11-01-1989
US 5728742 A	17-03-1998	CN 1216927 A	19-05-1999
		EP 0891194 A	20-01-1999
		WO 9737695 A	16-10-1997

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	タームコード (参考)
C O 8 L 33/26 51/02		C O 8 L 33/26 51/02	
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72) 発明者	ヒーザー エス ジョーンズ アメリカ合衆国 ノースカロライナ グリーンズボロ キング ジョージ ドライヴ 901		
(72) 発明者	トーマス エー カイザー アメリカ合衆国 ノースカロライナ グリーンズボロ ウォーターサイド ドライヴ 3909		
(72) 発明者	ウェーニーン シュー アメリカ合衆国 ノースカロライナ グリーンズボロ ジェサップ グローヴ ロード 4913		
(72) 発明者	ロナルド エル モーレン アメリカ合衆国 ノースカロライナ グリーンズボロ スプリングブルック ドライヴ 3914		
(72) 発明者	ピーター エー ディートン アメリカ合衆国 ノースカロライナ グリーンズボロ プレズント ガーデン ロード 2811		
(72) 発明者	ベルンフリード エー メスナー アメリカ合衆国 ノースカロライナ グリーンズボロ ウッドランド ドライヴ 523		
Fターム (参考)	4J002 BF021 BG011 BG091 BG131 BN011 DJ036 FD016 FD201		